PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:	WO 00/69790
C04B 35/00	A2	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Nove	mber 2000 (23.11.00)
			-

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE00/01310

(22) Internationales Anmeldedatum:

21. April 2000 (21.04.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 22 492.7

14. Mai 1999 (14.05.99)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUN-HOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Fraunhofer-Patentstelle, Herm Lauermann, Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRELL, Andreas [DE/DE]; Altkaitz 7, D-01217 Dresden (DE). MA, Hongwei [CN/DE]; Birkwitzer Weg 11, D-01257 Dresden (DE).
- (74) Anwalt: RAUSCHENBACH, Marion; PF 27 01 75, D-01172 Dresden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, DE, FR, GB, IT, NL).

Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

- (54) Title: METHOD OF PRODUCING ALUMINUM OXIDES AND PRODUCTS OBTAINED ON THE BASIS THEREOF
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALUMINIUMOXIDEN UND DARAUS HERGESTELLTE PRODUKTE

(57) Abstract

The invention relates to the field of technical ceramics and specifically relates to a method of synthesis for aluminum oxides of different crystalline structure and to the products obtained by said method. The aim of the invention is to provide a method of producing redispersible nanoparticulate corundum and nanoporous Al₂O₃ sintered products, said method using precursors and being viable on a commercial scale. To this aim, inter alia, a method of producing redispersible nanoparticulate corundum of an average particle size of D₅₀ < 100 nm is used which method include s the addition of crystal nuclei. According to said method, organic or chlorine-free inorganic precursors are dissolved or processed to a sol and hydrolyzed. The substance is then dried and calcinated at temperatures of between 350 and 650 °C and is then further heated by increasing the temperature to ≤ 950 °C. The aim of the invention is also attained by using a method of producing nanoporous Al₂O₃ sintered products according to which organic or chlorine-free inorganic precursors are dissolved or processed to a sol and hydrolyzed. The substance is then dried and calcinated at temperatures of between 350 and 750 °C.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der technischen Keramik und betrifft ein Syntheseverfahren für Aluminiumoxide unterschiedlicher Kristallstruktur und daraus hergestellte Produkte. Aufgabe der Erfindung ist die Beschreibung eines auf Precursoren aufbauenden und für technische Maßstäbe handhabbaren Verfahrens zur Herstellung von redispergierbarem Nano-Korund und von nanoporösen Al₂O₃-Sinterprodukten. Die Aufgabe wird unter anderem gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von redispergierbarem Nano-Korund mit einer mittleren Partikelgröße D50 < 100 nm unter Zusatz von Keimen, bei dem organische oder chlorfreie anorganische Precursoren gelöst oder zu einem Sol verarbeitet und hydrolysiert werden, eine anschließende Trocknung gefolgt wird von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 650 °C, und eine weitere Glühung mittels weiterer Temperaturerhöhung auf ≤ 950 °C durchgeführt wird. Die Aufgabe wird weiterhin unter anderem gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Al₂O₃-Sinterprodukten, bei dem organische oder chlorfreie anorganische Precursoren gelöst oder zu einem Sol verarbeitet und hydrolysiert werden und eine anschließende Trocknung gefolgt von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 750 °C durchgeführt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldan	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JР	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dānemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 00/69790 PCT/DE00/01310

Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxiden und daraus hergestellte Produkte

Technisches Gebiet

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der technischen Keramik und betrifft ein Syntheseverfahren für Aluminiumoxide unterschiedlicher Kristallstruktur und daraus hergestellte Produkte, wie sie beispielsweise als Pulverrohstoffe, als poröse Filtrationsmembranen oder Katalysatorträger, als dichtgesinterte Substratschichten oder kompakte Verschleißteile eingesetzt werden können.

Stand der Technik

Keramische Sinterprodukte auf der Basis von Aluminiumoxid (Al₂O₃) und speziell aus Korund (α-Al₂O₃) finden wegen der vorteilhaften chemischen und oxidativen Beständigkeit dieser Stoffe - insbesondere in der letztgenannten Modifikation - breite Verwendung. Dies gilt sowohl für dichtgesinterte Produkte (z.B. als Werkzeugwerkstoff oder verschleißresistente Maschinenbauteile) wie auch für poröse Ausführungen (z.B. als Katalysatorträger oder als Filterwerkstoff). Während dichte Gefüge mit Kristallitgrößen > 2 µm seit langen Stand der Technik sind, wurden Submikrometer-Strukturen erst seit Mitte der achtziger Jahre durch neue Sol/Gel-Verfahren und seit Anfang der neunziger Jahre durch die Verfügbarkeit feinkristallinerer Korundpulver (Korngrößen ≥ 150 nm) herstellbar. Die Entwicklung immer feiner strukturierter Sintergefüge ist seitdem ein vorrangiges Ziel der keramischen Werkstoffentwicklung, sowohl auf dem Gebiet dichtgesinterter Erzeugnisse mit dem Ziel höherer Härte und Verschleißresistenz wie auf dem Gebiet Stoffe. z.B. poröser Ultrafiltrationsmembranen. Weitere Fortschritte werden dabei entscheidend von der Weiterentwicklung der immer feinkörnigeren Rohstoffe bestimmt.

Synthetisierte keramische Rohstoffe können in sehr unterschiedlicher Form vorliegen: in einer für den nachfolgenden Herstellungsprozeß keramischer Produkte unmittelbar

zu verwendenden Phasenmodifikation (z.B. als Korund [α-Al₂O₃]), in einer intermediaren Phase (z.B. als eine der sogenannten Übergangstonerden wie y-Al₂O₃, die für bestimmte keramische Prozesse auch unmittelbar nutzbar sind) oder als chemische Vorstufen (sogenannte Precursoren). So können Aluminium-Monohydrate AlOOH, kristallisiert als Böhmit oder als Diaspor, als Precursoren zur Herstellung der Tonerden dienen, während noch eine Stufe zuvor Verbindungen wie Aluminium-Chlorohydrat Al₂(OH)₅Cl · (2...3H₂O), Aluminium-sec-Butoxid Al[O(CH₃)CHC₂H₅]₃ oder Aluminium-tri-Isopropoxid Al[OCH(CH₃)₂]₃ anorganische oder organische Precursoren zur Herstellung von AlOOH darstellen. Wie z.B. der Böhmit können die meisten dieser Rohstoffe als Lösung, als Sol, als Dispersion in flüssigen Medien (z.B. in Wasser) oder als trockene Pulver vorliegen und dabei unterschiedliche Agglomerations- oder Aggregationszustände aufweisen. Wenn die Kristallite als zusammenhängende Aggregate, als mit einfachen Mitteln nicht auflösbare Agglomerate oder auch als separate, leicht dispergierbare Einzelkristallite auftreten können, so ist der letztgenannte Fall der für viele keramische Verarbeitungsverfahren angestrebte. Er ist aber mit abnehmender Kristallitgröße zunehmend schwerer zu realisieren, so daß die Größe dispergierbarer Partikel meist erheblich größer ist als die Kristallitgröße.

Für eine quantitative, technisch relevante Bewertung der Feinkörnigkeit solcher Rohstoffe muß deshalb sorgfältig zwischen der vorzugsweise röntgenographisch bestimmten Primärteilchengröße (oft als Kristallit*größe* bezeichnet) und der Größe separater Partikel unterschieden werden. Letztere bestimmt man an gut dispergierten Pulversuspensionen z.B. mittels dynamischer Lichtstreuung, Laserbeugung oder Sedimentation (gekoppelt mit Extinktionsmessung). Neben dem Medianwert der volumenmäßigen Verteilung D₅₀ (entsprechend 50 Vol.-%) ist für das technische Verhalten der Pulver das gröbere Ende der Verteilung von besonderer Bedeutung, gekennzeichnet z.B. durch D₈₄. Die bei Fehlen ausreichender Pulvermengen oft ersatzweise praktizierte Abschätzung mittlerer Teilchengrößen aus der spezifischen Oberfläche oder aus qualitativen Bewertungen elektronenmikroskopischer Aufnahmen kann zu gravierenden Fehleinschätzungen führen, im ersten Fall weil die spezifische

Oberfläche infolge der Beiträge von Oberflächenrauhigkeit und Feinstkornanteilen oft erheblich höher ist als einer mittleren Korngröße entsprechend, im zweiten Fall wegen der oft ungenügenden Unterscheidbarkeit zusammenhängender Kristallite und dispergierbarer Partikel im elektronenmikroskopischen Bild. So berichten W.M. Zeng u.a. (NanoStructured Mater. 10(1998)4, 543-550) von einem synthetisierten "Nano-" Korund mit mittleren Kristallitgrößen um 25-30 nm (abgeschätzt nach spezifischer Oberfläche und TEM), während die volumenmäßige Partikelgrößenverteilung mit d₅₀ = 0,75 µm den dreifachen Medianwert der feinsten seit 10 Jahren kommerziell verfügbaren Korundpulver aufweist.

Für die Einschätzung technisch (z.B. für die Verarbeitbarkeit) relevanter Eigenschaften oder volumenmäßige Charakteristik ist es unabdingbar, die masse-Partikelgrößenverteilung zu bewerten, anstelle anzahlmäßiger Verteilungen. Letzteres wird oft bevorzugt, wenn unausgereifte Verfahren sehr kleine synthetisierte Pulvermengen ergeben, die nicht mittels üblicher Partikelmeßtechnik zu bewerten sind, so daß Verteilungen durch Auszählen der Teilchen an Hand elektronenmikroskopischer Aufnahmen abgeschätzt werden. Wo die Umrechnung in eine volumenmäßige täuscht dann das zahlenmäßige Übergewicht Verteilung unterbleibt, Feinstkornanteils technisch irreal-niedrige Verteilungsparameter vor und kann erhebliche Fehlurteile bewirken. So berichtet eine Publikation von einem sogenannten "Nano-" Korundpulver mit einer Primärteilchengröße von 50-60 nm (entsprechend dem Maximum der anzahlmäßigen Verteilungskurve) und merkt an, 90 % der Partikel seien kleiner als 90 nm (D. Burgard u.a., Jahresbericht des Instituts für neue Materialien, Saarbrücken, 1996, S. 46-49). Die angeführte Anzahl-Verteilung zeigt indessen, daß der Medianwert D50 der volumenmäßigen Verteilung (entsprechend 50 Vol.-%) 170 nm und Don = 300 nm ist. Damit ist auch dieses "Nano-" Pulver nicht feinkörniger als die feinsten kommerziell seit zehn Jahren erhältlichen Korunde (z.B. TM-DAR der Fa. Boehringer Chemicals Japan mit $D_{50} = 140-200$ nm).

Die feinkörnigsten heute zu Preisen < 150 DM/kg kommerziell erhältlichen Korundpulver zeigen mittlere Partikelgrößen > 150 nm. Mit größerem Aufwand lassen

sich daraus weiterverwendbare Fraktionen < 200 nm mit D_{50} = 120 nm gewinnen, jedoch kaum noch nennenswerte Anteile < 100 nm. Noch feinere Al_2O_3 -Pulver sind als sogenannte Übergangstonerden (z.B. γ - oder δ - Al_2O_3) verfügbar, und auch bei der Sol/Gel-Synthese dünner Ultrafiltrationsmembranen entstehen Schichten aus solchen Übergangsphasen; noch feinere Poren werden auf Basis von Zeolithen, TiO_2 oder Mischoxiden erzeugt. Diese Phasen sind jedoch sowohl bezüglich ihrer eigenen Eigenschaften wie auch bezüglich ihres Verhaltens bei der Weiterverarbeitung mit einer Reihe von Unzulänglichkeiten behaftet:

- Bei der Nutzung von Übergangsphasen des Al₂O₃ (z.B. als γ-Al₂O₃-Ultrafiltrationsmembran mit Porengrößen ≥ ca. 3 nm) ist die chemische und thermische Beständigkeit der Produkte deutlich geringer, als für Korunde. Letztere sind aber bisher nicht in gleicher Feinkörnigkeit herstellbar, weil die Überführung der Übergangstonerden in die α-Phase erst bei höheren Temperaturen abläuft und dann mit einer Vergröberung der Partikel verbunden ist.
- Unabhängig vom Herstellungsweg zur Synthese von feinkristallinerem Böhmit, ausgehend von kommerziellem Böhmit (A. Larbot u.a., High Tech. Ceram. (1987) 143-151) oder durch kontrollierte Hydrolyse organischer Precursoren ("Yoldas-Verfahren", S. Alami-Younssi u.a., J. Membr. Sci. (1995) Special Issue, 123-129), liegen die feinsten mit Al₂O₃-Membranen (γ-Phase) erzielbaren mittleren Porendurchmesser bei Werten zwischen ca. 3 und 5 nm, wobei der als Zwischenstufe gebildete Böhmit eine stark anisotrope Partikelform des Al₂O₃ erzeugt, welche die Permeabilität um einen Faktor 2-3 vermindert (A.F.M. Leenars u.a., J. Membrane Sci. 24 (1985) 245-260). Die Kombination mit hydrothermaler Behandlung ermöglicht Porengrößen um 2,5 nm, wenn bei so tiefer Temperatur kalziniert wird, daß die vollständige Umwandlung in Al₂O₃ unterbleibt (M.S. Najjar u.a., US - 5 139 540: "membrane of ... alumina containing aluminum-oxygen repeating units and bearing alkoxide groups"). Die Herstellung von nichtmetallischanorganischen Membranen mit Porengrößen von weniger als 1-3 nm wurde bisher für Stoffe minderer chemischer Beständigkeit wie Hydroxide, Zeolithe, andere Silikat-Verbindungen sowie auf TiO2- und ZrO2-Basis beschrieben. Auf dem Gebiet der Al₂O₃-Werkstoffe wurden Porengrößen zwischen 0,5 und 2,5 nm für

"aluminiumoxidische" Massen undefinierter Phase beschrieben, jedoch schließt die sehr spezielle Herstellung aus schwierig zu synthetisierenden, äußerst reaktiven und kompliziert handhabbaren Aluminoxanen eine breitere Nutzbarkeit, z.B. für Filtrationsmembranen, aus (N. v. Thienen, DE - 196 38 442 A1: Wirbelschicht-Hydrolyse in Inertgas mit kleinsten Mengen an Wasserdampf über gekühltem Eis). Bei der Herstellung dichter Sinterprodukte ausgehend von Übergangstonerden oder (im Rahmen von Sol/Gel-Verfahren) von Precursoren kommt es zur unvermeidlichen ganzen Reihe von Phasentransformationen. keimbildungskontrolliert an zunächst wenigen Stellen des noch porösen Körpers beginnen und sich dann ausgehend von solchen Keimen kugelförmig ausbreiten. Die räumlich heterogene Verteilung der zufälligen Keime läßt unregelmäßige, oft vermikulare Poren- und Kristallitformen entstehen, welche die Eigenschaften ungünstig beeinflussen. Zwar kann diese unerwünschte Gefügeentwicklung im Rahmen von Sol/Gel-Techniken, die von AlOOH ausgehen, durch zusätzliche Beifügung von möglichst feinkristallinen Korund-Keimen weitgehend unterdrückt werden (neuere Ausführungen wie US-5395407 beschreiben z.B. dichte polykristalline Schleifkörner mit mittleren Kristallitgrößen von 0,2 - 0,4 µm), es ist jedoch bezweifelt worden, ob für Sol/Gel-Verfahren typische Defekte dabei tatsächlich vermieden werden können (A. Krell u.a., EP - 678 489 A1).

Es besteht deshalb ein verbreitetes Interesse an der Entwicklung von technisch einfacher handhabbaren Verfahren zur Herstellung von porösen Al2O3-Sinterprodukten mit Porengrößen < 2,5 nm (bei hoher Permeabilität) und von Al₂O₃-Rohstoffen, welche sowohl die Bedingung von Partikelgrößen < 100 nm erfüllen als auch ganz überwiegend als Korund (α-Al₂O₃) vorliegen. Darüber hinaus müssen Technologien zur Umsetzung solcher Rohstoffe in Sinter-Produkte entwickelt werden. Eine α-Al₂O₃-Tonerde, die die genannten Forderungen erfüllt, soll im Folgenden kurz als Nano-Korund bezeichnet werden und sei durch die Begrenzung des Parameters D₅₀ auf einen Wert < 100 nm definiert; vorteilhafterweise sollte darüber hinaus auch eine enge Verteilung der Partikelgrößen erzielt werden, beschrieben durch D₈₄ ≤ 150 nm. Die bei der Synthese von Nano-Korund zu überwindende Schwierigkeit ergibt sich

daraus, daß die beiden Forderungen nach extremer Feinkörnigkeit und α -Phase (Korund) gegensätzliche Synthesebedingungen erfordern:

- die thermodynamisch stabile Korundphase erfordert als letzten Schritt in der Abfolge der Phasenumwandlungen stets die höchste Transformationstemperatur,
- minimale Korngrößen sind dagegen nur bei minimalen Temperaturen zu erhalten.

Ein vorteilhafter Kompromiß wäre am ehesten bei Verwendung von Diaspor als Ausgangsstoff zu erzielen, da dieses Monohydrat als einzige bekannte Vorstufe unter Vermeidung von Übergangsphasen unmittelbar in Korund übergeht, und dies schon bei 450 °C bis spätestens 750 °C, jedoch ist Diaspor weder aus der Aufbereitung natürlicher Vorkommen noch künstlich synthetisiert (z.B. hydrothermal) mit Partikelgrößen < 100 nm bekannt. Wenn aber der Ausgangsstoff nur grobkörnig verfügbar ist, ist auch die einzigartig niedrige Umwandlungstemperatur nicht zur Herstellung von Nano-Korund zu nutzen.

Sonderwege wie der Hydrolyse aktivierter Aluminiumschichten (Li u.a., J. Mater. Sci. Lett. 15(1996)19, 1713) oder der exothermen Reaktion eines Al-Salzes (Al-Nitrat) mit Harnstoff (Bhaduri u.a., NanoStructured Materials 7(1996)5, 487) haben bisher nicht zu ausreichenden Mengen dispergierbaren Nano-Korundes für Untersuchungen zur Herstellbarkeit von Sinterprodukten geführt. Die meisten bisher verfolgten Entwicklungen gehen deshalb von in den Sol-Zustand überführbaren nanokristallinen Al-Hydroxiden, vorzugsweise von Böhmit (AlOOH), oder von Precursoren der Hydroxide aus. Im erstgenannten Fall ist eine besondere Nähe zu überführungsfähigen Lösungen dadurch gegeben, daß Firmen seit langem kommerziellen Böhmit als Pulver oder Sol anbieten, dessen Kristallitgröße ca. 10 nm beträgt und dessen Partikelgröße je nach Dispergierungszustand mit Werten um 50 nm beschrieben wird (z.B. seitens der Fa. Condea (Hamburg) unter den Bezeichnungen Pural SB bzw. Disperal). Ohne zusätzliche Maßnahmen wie Keim- oder Dotierungszusatz wird ausgehend von einem solchen Rohstoff eine Transformation zu α -Al $_2$ O $_3$ erst bei T $_{\alpha}$ = 1205 - 1220 °C beobachtet.

Im Rahmen der Verwendung von Böhmit der angegebenen Art ist bekannt, daß T_{α} durch Dotierungen unterschiedlicher Art oder durch Zusatz von Keimen zu niedrigeren Werten verschoben wird. Es ist allerdings auch bekannt, daß dabei eine Transformationstemperatur von 1100 °C nicht nennenswert unterschritten werden kann. So senken nach eigenen Untersuchungen Dotierungen wie Ti, Mn, Zr je nach Art der Einbringung T_{α} auf 1155 ± 20 °C, noch etwas günstigere Werte um 1100 ± 25 °C werden durch die Zugabe von 0,5 - 4 % Korund- oder Diaspor-Keimen einer mittleren Partikelgröße von 100-150 nm erreicht. Eine Ausnahme unter den Dotierungen bildet der Zusatz von ZnF2, womit eine Transformationstemperatur von 1035 °C ermöglicht wird; allerdings fördert Fluor das Kornwachstum von Al₂O₃, so daß dieser Weg für die Herstellung feinkörnigerer Korundkristallite nicht gangbar ist. Prinzipiell kann zwar spekuliert werden, ob noch tiefere T_{α} eventuell mit noch feinkörnigeren α -Keimen < 100 nm denkbar wären, mangels entsprechender Untersuchungsmöglichkeiten blieb aber bisher offen, ob die wirkliche Größe eines solchen Effektes überhaupt relevant wäre. Für solche Untersuchungen in Frage kommende Keime sind aber in definierter Partikelgröße und Reinheit solange nicht verfügbar, wie kein Nano-Korund bekannt ist (die Verwendung lange bekannter, durch Mahlkugelabrieb erzeugter Korundkeime verbietet sich oft aus Gründen der Reinheit, da wirklich feinkörniger Abrieb vor allem aus SiO₂-haltigen Al₂O₃-Mahlkugeln entsteht). Zwar behaupten Burgard u.a. Untersuchungen zur Korund-Synthese aus Precursoren mit "nanokristallinen α-Al₂O₃-Impfkristallen" durchgeführt zu haben (Jahresbericht des Instituts für neue Materialien, Saarbrücken, 1996, S. 46-49), die angeführte anzahlmäßige Teilchengrößenverteilung weist jedoch auf einen Mittelwert der Volumen-Verteilung der Keime um 170 nm und unterscheidet sich somit kaum von den seit 10 Jahren verfügbaren feinkörnigsten kommerziellen Korundpulvern.

Wegen dieser Schwierigkeiten existieren bisher keine Kenntnisse, die für den Zusatz selbst feinkörnigster Keime eine Senkung der Transformationstemperatur T_{α} ausgehend von Böhmit der beschriebenen Art um mehr als etwa 150 °C, d.h. auf weniger als 1050 °C erwarten ließen. Dabei beziehen sich die o.a. Daten der Literatur zu den beobachteten Transformationstemperaturen T_{α} meist auf die Temperatur des

Peaks von DTA-Kurven, aufgenommen mit Aufheizraten von 5-10 K/min; diese Temperatur stimmt näherungsweise mit derjenigen überein, bei der eine vollständige Umwandlung in Korund innerhalb einer Zeit t < 30 min zu erzielen ist. Eine teilweise Umwandlung von wenigen Prozent nach langer Zeitdauer ist oft schon bei tieferer Temperatur möglich, technisch aber wenig relevant. Mit mehrstündiger Glühung kann unter Zusatz der feinkörnigsten Keime ein Anteil von 80-100 % Korundphase ab ca. 1000 °C erzielt werden. Angesichts dieser hohen, bisher nicht unterschrittenen Transformationstemperaturen ist es nicht verwunderlich, daß keine der genannten Maßnahmen bisher zu Entwicklung von redispergierbarem, kommerziell herstellbaren Nano-Korund geführt hat.

deshalb seit langem versucht worden, Es ist Problem der das hohen Transformationstemperaturen und des damit verbundenen Partikelwachstums dadurch zu überwinden, daß ausgehend von Precursoren ein nicht nur bezüglich der Kristallitgrößen nanoskaliger, sondern auch in seiner Partikelstruktur auf diesem Niveau dispergierbarer Böhmit als Rohstoff synthetisiert wurde. Herkömmlich erfolgt dies durch Hydrolyse von Al-Alkoxiden in Wasser bei Temperaturen > 70 °C, wobei sich Niederschläge bilden, die durch Zugabe von Säure peptisiert werden (B.E. Yoldas, Bull Am. Ceram. Soc. 54(1975)3, 289-290). Die Niederschlagsbildung macht es schwer, die Partikelgröße wie gewünscht zu kontrollieren, und auch die ausgeprägte Form-Anisotropie des entstehenden Böhmites ist für viele Anwendungen ungünstig. Bei extremem Aufwand zur Unterdrückung des Wachstums der Böhmitkristalle (extreme Verdünnung von 0,025 mol Al-sec-Butoxid, des Sols bei auf 8 °C verminderter Temperatur) kann allerdings tatsächlich in der anschließenden Kalzination beginnende Korundbildung bereits ab 500 °C beobachtet werden (ca. 10 % Korund nach 4 Stunden - Kamiya u.a., J. Ceram. Soc. Japan / Int. Edition 104(1996)7, 664); zu einer nennenswerten Ausbeute selbst erst der der Korundbildung noch vorangehenden Übergangsphase θ -Al₂O₃ kommt es jedoch erst bei 800 °C (das sehr klare θ -Al₂O₃-Röntgendiagramm bei Yu u.a., J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 11, 3149, wurde irrtümlich als Korund fehlbestimmt). Die eigentliche Transformationstemperatur für die Korundbildung aus optimierten organischen wie anorganischen Precursoren liegt nach

übereinstimmenden Angaben der fortgeschrittenen Literatur bei T_{α} = 1100 ± 20 °C und somit nicht tiefer, als auch ausgehend von kommerziellem Böhmit (dotiert oder mit Keimen versetzt) bekannt:

- 1080 °C ausgehend von Al-tri-Isopropoxid (Günay u.a., 3. Euro-Ceramics (1993), Bd. 1, 651),
- 1100 °C ausgehend von Al-sec-Butoxid oder von Al-Chlorohydrat Al₂(OH)₅Cl·(2...3H₂O) (Oberbach u.a., cfi/Ber. DKG 74(1997)11/12, 719),
- 1095-1113 °C ausgehend von Al-Nitrat (Wood u.a., Mater. Res. Symp. Proc. Bd. 180(1990), 97).

Angesichts der T_{α} um 100-200 °C verringernden Wirkung von Korund- oder Diaspor-Keimen bei Verwendung kommerziellen Böhmites war deshalb zu erwarten, daß die Einbringung von Keimen in die von Precursoren ausgehenden Verfahren die Korund-Bildungstemperatur auch hier um einen ähnlichen Betrag, d.h. auf 900-1000 °C verringert und so kleinere Kristallitgrößen ermöglicht. Die bisher aus solchen Versuchen bekannt gewordenen Ergebnisse bestätigen diese Vermutung allerdings nur bezüglich der Temperatur und nur für einzelne der untersuchten Precursoren. Enttäuschenderweise erwies sich die angestrebte Herstellung von Nano-Korund selbst dort, wo T_{α} tatsächlich reduziert wurde, als auf diesem Wege unmöglich, und gerade fortgeschrittene Untersuchungen mit den feinkörnigsten Keimen weisen im Gegensatz zu den Erwartungen einen völlig fehlenden Einfluß der Keim-Zusätze auf die Korngröße des synthetisierten Korundes aus:

- Ausgehend von Al-sec-Butoxid sind 10 Masse-% Fe $_2$ O $_3$ -Keime (Hämatit) erforderlich, um T $_\alpha$ auf 970 °C zu senken, dennoch ist die "Herstellung von sehr feinem α -Al $_2$ O $_3$ mit dieser Methode nicht möglich" (Oberbach u.a., cfi/Ber. DKG 74(1997)11/12, 719).
- Ausgehend von Al-Chlorohydrat Al₂(OH)₅Cl·(2...3H₂O) kann T_α zwar sogar auf 750 °C vermindert werden, jedoch wird eine Kristallitgröße von ca. 60 nm (bei größerer, nicht spezifizierter Partikelgröße!) nur dann aufrecht erhalten, wenn die Kalzinierungstemperatur auf 700 °C begrenzt wird, während zur vollständigen Entfernung des für die weitere Nutzung des Syntheseproduktes ungünstigen Chlors

900 °C erforderlich sind. Ein dritter Nachteil neben Partikelgröße und Chlorgehalt besteht in der Notwendigkeit der Verwendung des sehr speziellen, schwierig herzustellenden Precursors $Al_2(OH)_5Cl\cdot(2...3H_2O)$: wird statt dessen unbehandeltes Al-Chlorid eingesetzt, so beträgt T_α trotz Keimzusatz 1100 °C (Oberbach u.a., cfi/Ber. DKG 74(1997)11/12, 719). Die wichtige Rolle des Chlors für die innere Defektstruktur der kalzinierten Gele und somit für das weitere Transformationsverhalten wurde auch von anderer Seite bestätigt (Wood u.a., Mater. Res. Symp. Proc. (1990), Bd. 180, 97).

- Dieses Problem versuchten Sharma u.a. (J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 10, 2732-34) ausgehend von üblichem Al-Chlorid AlCl_{3·5}H₂O und unter Zusatz von 4 % α-Al₂O₃-Keimen auf dem (aufwendigen) Wege einer Hydrothermal-Behandlung zu lösen. Zwar konnte damit für diesen Precursor die zur vollständigen Umwandlung der Vorstufen in Korund erforderliche Temperatur auf 950 °C verringert werden, wobei die mittlere Partikelgröße aber auf 111 nm anstieg (gegenüber 60-70 nm im noch Böhmit-haltigen Hydrothermal-Produkt).
- Auch die Substitution der Chloride durch Al-Nitrat führte bisher nicht zu Nano-Korund mit einem Medianwert der volumenmäßigen Verteilung von D₅₀ < 100 nm; überraschenderweise ergeben dabei auch zusätzlich eingebrachte Nano-Korundkeime kein feinkristallineres Syntheseprodukt. Zwar berichtet DE - 195 15 820 A1 (D. Burgard u.a.) von einem bei 1050 °C kalzinierten Korundpulver mit Teilchengrößen zwischen 40 und 60 nm, der Hauptautor präzisiert aber an zwei anderen Stellen diese Aussage in wesentlichen Punkten. (1) Eine Publikation von Ma, Burgard und Naß (Jahresbericht des Instituts für neue Materialien, Saarbrücken, 1994, S. 65-67) zeigt, daß es sich bei der Angabe der Offenlegungsschrift um eine röntgenographisch bestimmte Primärkristallitgröße handelt. (2) Bei ansonsten gleichem Verfahren wird unter Zusatz von Korund-Keimen trotz reduzierter Korund-Bildungstemperatur überraschenderweise keine feinere Kristallitgröße erzielt, sondern eine ähnliche Primärteilchengröße von 50-60 nm beobachtet, gemessen am Maximum der anzahlmäßigen Verteilung (D. Burgard u.a., Jahresbericht des Instituts für neue Materialien, Saarbrücken, 1996, S. 46-49); die angeführte anzahlmäßige Verteilungskurve des redispergierten Syntheseproduktes zeigt, daß D50 der

volumenmäßigen Verteilung im Bereich 130-170 nm liegt und somit gegenüber den feinkörnigsten kommerziellen Tonerden nicht verringert werden konnte. Die verwendeten Keime werden als "daraus [aus dieser Synthese] hergestelltes nanokristallines α -Al₂O₃" beschrieben, ohne die Eigenschaften näher zu quantifizieren.

- α-Al₂O₃- und Hämatit-Keime wurden auch im Rahmen der glycothermalen Synthese von Korundpartikeln ausgehend von in Butandiol gelöstem Gibbsit (Al(OH)₃) verwendet. Zwar konnte die Partikelgröße des gebildeten Korundes durch eine wachsende Konzentration von α-Al₂O₃-Keimen von 3-4 μm auf schließlich 100-200 nm vermindert werden, die Herstellung von Nano-Korund war jedoch nicht möglich.

Zusammenfassend sind die Nachteile des bekannten Standes der Technik dadurch zu beschreiben, daß kein Verfahren existiert, mit dem ein chlorfreier Nano-Korund mit einer durch D₅₀ < 100 nm beschriebenen Partikelgrößenverteilung in einer zur Weiterverarbeitung in Sinterprodukten ausreichender Menge mit oder ohne Nutzung von Keimen herstellbar wäre; der Ausdruck chlorfrei beschreibt hierbei Zusammensetzungen mit weniger als 0,05 Masse-% Chlor (z.B. als Verunreinigung). Auch sind weder aus solchem Nano-Korund herstellbare Sinterkorund-Produkte mit Submikrometer- oder Nanostrukturen noch aus einfach handhabbaren Rohstoffen herstellbare nanoporöse Al₂O₃-Sinterprodukte mit Porengrößen im Bereich zwischen 0,5 und 2,5 nm bekannt.

Darstellung der Erfindung

Die gemeinsame Aufgabe der vorliegenden Erfindungen ist es, ein Verfahren zur Herstellung von chlorfreiem Nano-Korund unterschiedlicher Porosität als End- oder Zwischenprodukt anzugeben, wobei das Zwischenprodukt zu weiteren erfindungsgemäßen Produkten erfindungsgemäß weiterverarbeitet werden kann.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Beschreibung eines auf chlorfreien Precursoren der Al-Hydrate bzw. -Hydroxide aufbauenden und für technische Maßstäbe

handhabbaren Verfahrens zur Herstellung von redispergierbarem Nano-Korund bei Temperaturen ≤ 950 °C und von nanoporösen Al_2O_3 -Sinterprodukten sowie die Beschreibung von pulverförmigen oder gesinterten Korund-Produkten und deren Herstellung.

Die Charakterisierung des Nano-Korundes durch D₅₀ < 100 nm grenzt das angestrebte Rohstoff-Produkt von den bisher feinkörnigsten kommerziell verfügbaren Korundpulvern ab, welche mittlere Partikelgrößen ≥ 150 nm aufweisen und aus denen zwar noch Fraktionen < 200 nm, jedoch kaum noch nennenswerte Anteile < 100 nm abzutrennen sind. Die Zielsetzung eines für technische Maßstäbe handhabbaren Verfahrens schließt Methoden aus, die nur äußerst geringe Tagesproduktionen ermöglichen (wie die oberflächliche Hydrolyse von Aluminium-Metall oder das explosionsartige Verglühen von Aluminium-Metallfäden) oder bei denen die Ausbeute an feinkörnigen, redispergierbaren Korundpartikeln < 100 nm weniger als 25 % des insgesamt anfallenden Al₂O₃ ausmacht.

Aufgabe der Erfindung ist weiterhin die Herstellung dichter und poröser gesinterter Korund-Produkte aus dem erfindungsgemäß hergestellten Nano-Korund oder seinen speziellen Vorstufen und die Beschreibung solcher Produkte.

Der Begriff Korund kennzeichnet dabei für Pulver und Sinterkeramiken Zusammensetzungen von mehr als 98 % Al₂O₃, die erfindungsgemäß hergestellt werden, wobei das Aluminiumoxid zu mehr als 60 % (in Pulvern) und zu mehr als 75 % (in Sinterprodukten) als Korundphase (α-Al₂O₃) vorliegt und mit den für solche üblichen. das Sinterverhalten beeinflussenden Dotierungen Verunreinigungen versehen sein kann; diese Dotierungen oder Verunreinigungen können auf bekannte Art eingebracht werden. Hinsichtlich des Korundanteils des Al₂O₃ sind in Pulvern höhere Gehalte von mehr als 80 % und in Sinterprodukten solche von mehr als 95 % bevorzugt, jedoch ist der quantitativ exakte unterschiedlichen oft schwierig des röntgenographische Nachweis wegen Kristallisationsgrades der unterschiedlichen Al₂O₃-Phasen. Speziell in synthetisierten, überwiegend als Korundphase vorliegenden Pulvern kann ein im Vergleich mit Sinterprodukten höherer Restgehalt an Übergangsphasen dann toleriert werden, wenn die Teilchenstruktur eine ausreichende Redispergierbarkeit auf dem geforderten

Niveau der volumenmäßigen Partikelgrößenverteilung gewährleistet; beim Sintern wirken die Korundpartikel des Pulvers dann auf den Restgehalt an Übergangsphasen als Keime und sichern die Entwicklung einer homogenen Gefügestruktur.

Die Herstellung nanoporöser Al₂O₃-Sinterprodukte ohne Einschränkung auf einen speziellen Phasenbestand und mit Porengrößen im Bereich zwischen 0,5 und 2,5 nm aus einfach handhabbaren Rohstoffen ist eine weitere Aufgabe der Erfindung.

Die Aufgabe wird durch die in den unabhängigen Ansprüchen angegebenen Merkmale gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren angegeben, welches zur Herstellung von Nano-Korund führt, wobei das Verfahren einerseits nicht vollständig zum Abschluß geführt wird (miedrigeres Kalzinierungsniveau) und dadurch Zwischenprodukte (nanoporöse Produkte) entstehen, die zu erfindungsgemäßen Produkten (nanoporöse Al₂O₃-Sinterprodukte) erfindungsgemäß weiterverarbeitet werden können, oder wobei das Verfahren andererseits vollständig zum Abschluß geführt wird (höheres Kalzinierungsniveau) und zu Zwischenprodukten führt (mesoporöse Sinterprodukte aus erfindungsgemäßen Nano-Korund), die dann Abhängigkeit von dem in Weiterverarbeitungsverfahren zu verschiedenen erfindungsgemäßen Produkten (Nano-Korund-Pulver, Al₂O₃-Sinterprodukte oder dichte Sinterkorund-Schichten) führen kann. Diese Produkte sind neu und können erstmals erfindungsgemäß verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von redispergierbarem Nano-Korund mit einer mittleren Partikelgröße D_{50} < 100 nm unter Zusatz von Keimen, welche in der abschließenden Glühung die Transformation von Korund fördern erfolgt nach folgenden Schritten:

 Der chlorfreien anorganischen Precursor-Lösung oder Precursor-Sol werden Keime beigefügt, welche die abschließende Korundbildung begünstigen. Für das hier beschriebene Verfahren haben sich Keimkonzentrationen zwischen 2 und 20 Masse-% (bezogen auf die Al₂O₃-Ausbeute) als günstig erwiesen. Bekannte Keimarten sind Korund-(α-Al₂O₃-), Diaspor- oder Hämatit-(α-Fe₂O₃-) Kristalle. Da Keime vor allem dann wirksam sind, wenn sie sehr feinkörnig vorliegen, benutzen bekannte Verfahren (z.B. bei der Sol/Gel-Herstellung von dichtgesinterten Korund-Schleifmitteln mit Submikrometer-Gefüge aus kommerziellem Böhmit) Korundkeime, die durch Mahlkugelabrieb oder Klassierung gröberer Tonerden gewonnen werden müssen. Beides ist schwierig und wenig wirtschaftlich. Dagegen wird die Verwendung feinst-kristalliner Keime im Zuge der vorliegenden Erfindung dadurch wesentlich erleichtert, als das erfindungsgemäße Produkt Nano-Korund selbst als Keim-Material für folgende Synthesen eingesetzt werden kann.

- Die Hydrolysierung der Lösung oder des Sols wird durch Hinzufügen einer Base im Mol-Verhältnis Base : Precursor = 1 bis 3 herbeigeführt.
- Daran schließt sich eine Alterung bei Temperaturen von 60 bis 98 °C für 1 bis 72 h an.
- Die Kalzinierung der hydrolysierten und gealterten Lösung oder des Sols zur Überführung der hydrolysierten Precursoren in quasi-amorphe Zwischenphasen (Al-Hydroxid) und dann zu Übergangstonerden erfolgt bei 350 - 650 °C, vorteilhafterweise zwischen 400 °C und 600 °C für 0,5-2 h.
- Die Glühung zur Korundbildung erfolgt bei Temperaturen ≤ 950 °C. Zur Aufrechterhaltung einer feinen Partikelgröße sind Zeiten von 0,5 - 1 h günstig, vorteilhafte Ergebnisse werden bei 650 - 900 °C erzielt.

Wenn die Glühung im oberen Bereich dieses Temperaturintervalls erfolgt, geht sie mit einer partiellen Bildung erster Sinterhälse zwischen einzelnen der Pulverpartikel einher. Im Falle einer für die weitere Verwendung des Pulvers notwendigen Redispergierung kann diese z.B. durch Mahlung erfolgen. So, wie in den bekannten, an die o.a. Arbeit von Yoldas angelehnten Verfahren der entstehende gröbere bzw. agglomerierte Teil des gebildeten Böhmits durch übliche Verfahren wie Zentrifugieren und Dekantieren abgetrennt wird, ist es auch hier möglich, verbleibende Agglomerat-Reste auf gleiche Weise von den redispergierten Einzelpartikeln abzuscheiden. Dies ist im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere deshalb vorteilhaft möglich, weil hier der Nachteil anderer Verfahren, die nur eine unwirtschaftlich geringe Ausbeute an redispergierbaren

Korundpartikeln < 100 nm von weniger als 25 % des insgesamt anfallenden Al₂O₃ erzielen, vermieden wird.

Im Zuge der Kalzinierung wird vorteilhafterweise ein Korund-Anteil des Al₂O₃ von mehr als 80 % erzeugt. Falls dafür jedoch (bestimmt durch die konkrete Form der vorangegangenen Synthese) eine Kalzinierungstemperatur von 800 - 900 °C erforderlich ist, kann es mit Blick auf die angestrebte gute Redispergierbarkeit des kalzinierten Nano-Korundes und mit Rücksicht auf die dem entgegenwirkende, ab etwa 800 °C einsetzende Sinterhalsbildung vorteilhaft sein. eine tiefere Kalzinierungstemperatur zwischen 650 und 800 °C zu bevorzugen und im Kalzinierungsprodukt einen geringeren Korundanteil von 70 - 80 % in Kauf zu nehmen. Eine ungünstige Beeinflussung der Gefügeentwicklung beim Sintern, wie dies z.B. als Entwicklung vermikularer, inhomogener Porenstrukturen beim Sintern undotierter oder nicht mit Korundkeimen versetzter Übergangstonerden bekannt ist, tritt hierbei nicht auf, da das erfindungsgemäß hergestellte Kalzinationsprodukt in jedem Fall ganz überwiegend aus Korund besteht und somit genügend Keime für die homogene Umwandlung des Restgehaltes an Übergangstonerden in α-Al₂O₃ beim Sintern bietet. Das Verfahren wird im Interesse extremer Feinkörnigkeit und Homogenität des erzeugten Nano-Korundes vorteilhaft beeinflußt, wenn zwischen Kalzination (Überführung Übergangstonerden) des quasi-amorphen Hydroxids in Korundbildung eine zusätzliche Mahlung der Übergangstonerden erfolgt. Die Mahlung in einem Alkohol ist besonders vorteilhaft, da hier die in Wasser mögliche Bildung von Hydrat-Bindungen zwischen den feinkristallinen Partikeln unterbunden wird.

Während die die Korundbildung fördernde Wirkung von Keimen zum allgemeinen Grundwissen der Fachwelt gehört und anderseits bisher die Unmöglichkeit dokumentierte ist, damit die spezielle Aufgabe der Herstellung von Nano-Korund im oben beschriebenen Sinne zu lösen, besteht der Kern des erfindungsgemäßen Verfahrens in der überraschenden Erkenntnis einer qualitativ andersartigen, bisher unbekannten Wirkung von Keimen, wenn sie in besondere, für anorganische und organische Precursoren zu unterscheidende Verfahren der Hydrolyse dieser

Precursoren eingebunden werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht dann nicht nur die Reduzierung der erforderlichen Korundbildungstemperatur auf $T_{\alpha} \leq 950$ °C, sondern verbindet damit die Erzeugung redispergierbarer Pulverpartikel mit einer mittleren Partikelgröße der volumenmäßigen Verteilung von $d_{50} < 100$ nm auf einfache, in der Technik umsetzbare Art. Unerwarteterweise sind damit nicht nur poröse und dichte Sinterprodukte der Korundphase mit entsprechend kleiner Porender Gefügekorngröße herstellbar, sondern es verläuft die Korundsynthese anders als bekannt über ein quasi-amorphes Al-Hydroxid, welches noch vor der Korundbildung zur Entstehung feinkörnigerer Übergangsphasen des Al $_2$ O $_3$ führt. Dadurch können ausgehend von einfach handhabbaren Rohstoffen nanoporöse Al $_2$ O $_3$ -Sinterprodukte mit Porengrößen im Bereich zwischen 0,5 und 2,5 nm hergestellt werden, die sich von vorbekannten nanoporösen Keramiken durch ihren stofflichen, eine hohe chemische Stabilität gewährleistenden Aufbau aus Al $_2$ O $_3$ und durch die einfachere Herstellung unterscheiden.

Die Herstellung von redispergierbarem Nano-Korund mit einer mittleren Partikelgröße $D_{50} < 100$ nm kann auch so durchgeführt werden, daß als Ausgangsstoffe organische Precursoren eingesetzt werden. Diese werden ebenfalls unter Zusatz von Keimen, die die Bildung von Korund fördern, in einem flüssigen Medium zu einer Lösung oder einem Sol verarbeitet. Anschließend erfolgt die Hydrolysierung der Lösung oder des Sols

entweder unter Wasserüberschuß durch Hinzufügen der Precursor-Lösung oder des Precursor-Sols zu Wasser bei einem Mol-Verhältnis Wasser: Precursor > 3, wobei ebenfalls eine Säure zugegeben wird, die einen pH = 3-5 während der Hydrolyse einstellt.

oder die Hydrolyse wird dadurch herbeigeführt, daß der Precursor-Lösung oder dem Precursor-Sol eine durch das Molverhältnis Wasser : Precursor ≤ 3 begrenzete Wassermenge und komplexbildende Liganden zugesetzt werden.

Die Alterung wird stufenweise bei \leq 50 °C innerhalb von 5 h und anschließend bei 80 °C bis 98 °C innerhalb von 1 – 24 h durchgeführt. Die anschließende Kalzinierung und Glühung erfolgt analog dem Verfahren bei Einsatz von anorganischen Precursoren.

17

Nach diesen beiden Verfahrensvarianten hergestellte redispergierbare Nano-Korunde können in Pulverform oder als dichte oder poröse kompakte Körper, Schichten oder Granulate vorliegen.

Das erfindungsgemäße redispergierbare Nano-Korund-Pulver hat dabei einen Medianwert der Partikelgrößenverteilung $D_{50} < 100$ nm, und weist weiterhin vorteilhafterweise eine enge Breite der Größenverteilung isometrisch geformter Partikel $D_{84} \leq 150$ nm, weniger als 0,05 Ma.-% Chlor und mindestens 60 % α -Al₂O₃ auf.

Die erfindungsgemäßen dichtgesinterten Korund-Granulate oder Sinterkorundformkörper werden vorzugsweise bei \leq 1450 °C gesintert und weisen dann eine mittlere Korngröße des Gefüges von \leq 0,6 μ m auf.

Die erfindungsgemäße Herstellung von gesinterten porösen oder dichten Keramikschichten betrifft hier poröse Korund-Membranen im Porositätsbereich zwischen typischerweise 10 und 100 nm sowie dichte Sinterkorund-Beschichtungen. Die Herstellung erfolgt analog der Verfahren zur Herstellung von Nano-Korund. Angelehnt an bekannte Sol/Gel-Verfahren kann die Formgebung dadurch erfolgen, daß die hydrolysierten Lösungen oder Sole mit üblichen Maßnahmen auf porösen oder dichten Substraten abgeschieden und getrocknet werden; für andere Anwendungen, z.B. die Herstellung gesinterter Schleifmittel, sind andere Formen, z.B. Granulate unterschiedlicher Größen, durch bekannte Verfahren der Gelbildung oder der Fest/Flüssig-Trennung und Trocknung herzustellen (z.B. Rotationsverdampfung, Sprühtrocknung, Gefriertrocknung).

Zur Herstellung von porösen oder dichten Sinterprodukten wird die angestrebte Dichte entweder schon im Zuge der für die Korundbildung erforderlichen Glühung erreicht oder wird in einer zusätzlichen Sinterbehandlung erzielt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung nanoporöser Al₂O₃-Sinterprodukte (z.B. Filtrationsmembranen, Gasdiffusionsbarrieren, gesinterte Granulate für die Katalyse oder als Adsorptionsmittel) beinhaltet folgende Schritte.

Als Ausgangsstoffe dienen entweder chlorfreie anorganische Precursoren in Form von Salzen oder organische Precursoren in Form von Verbindungen des Aluminiums, wie z.B. Alkoxide.

Für die anorganische Variante wird bevorzugt Al-Nitrat eingesetzt, jedoch sind auch andere Verbindungen verwendbar, die leicht in Wasser löslich sind und möglichst rückstandsfrei pyrolysiert werden können. Für die industrielle Handhabung stellt die wäßrige Verarbeitung speziell der anorganischen Salze einen besonderen Vorteil dar. Die Konzentration der wäßrigen Salzlösungen oder Sole sollte zwischen 0,01 und 5 M liegen. Während niedrigere Konzentrationen unwirtschaftlich sind, erschweren höhere Konzentrationen den Syntheseprozess und verursachen ein unerwünschtes Kristallitwachstum. Bevorzugt sind einmolare Lösungen.

In beiden Verfahrensvarianten mit anorganischen oder organischen Precursoren können zusätzlich 1-5 Masse-% Modifikatoren, wie nichtionische Tenside (z.B. Sorbitanester), anionische oberflächenaktive Stoffe, anorganische oder organische komplexbildende Liganden (z.B. Acetylaceton, Ethylaceton-Acetat, Diole) den Hydrolysevorgang dadurch positiv beeinflussen, daß sie der Bildung von Agglomeraten entgegenwirken und so die Größe der synthetisierten Partikel vermindern, die Breite der Partikelgrößenverteilung verengen und die Herausbildung einer gleichmäßigen, isometrischen Partikelform begünstigen.

Im Fall chlorfreier anorganischer Precursoren erfolgt die Herstellung der Lösung oder des Sols in einem flüssigen Medium. Die Precursor-Lösung oder das Precursor-Sol werden dann durch Hinzufügen einer Base im Molverhältnis Base: Precursor = 1 bis 3 einer kontrollierten Hydrolyse unterzogen; Beispiele geeigneter Basen sind NH₄OH, (NH₂)₂CO, (NH₄)HCO₃, (CH₃)₃NHOH. Der kontrollierte Ablauf der Hydrolyse ist entscheidend für die Realisierung der aufgabengemäßen feinkristallinen Strukturen. Die Alterung erfolgt bei einer Temperatur von 60-98 °C für einen Zeitraum von 1 - 72 Stunden. Im Ergebnis entsteht ein quasi-amorphes Al-Hydroxid, welches sich

gravierend von bekannten, üblicherweise kristallisierten Hydrolyse-Produkten wie Gibbsit (Al(OH)₃) oder Böhmit (ALOOH) unterscheidet. Einer der resultierenden Vorteile ist die Vermeidung stark anisotroper Partikelformen und die sich daraus u.a. ergebenden Möglichkeiten zum Aufbau nanoporöser Al₂O₃-Filtrationsmembranen verbesserter Permeabilität.

Für die Verwendung organischer Precursoren sind organische Lösungsmittel, z.B. Alkohole mit Kettenlängen < 8, erforderlich. Die Struktur der gebildeten Lösungen oder Sole und das Kalzinierungsverhalten der Gele unterscheiden sich in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Hydrolyse-Mediums. Werden (i) Al-Alkoxide mit Kettenlängen < 8 unter erheblichem Wasserüberschuß in das o.a. quasi-amorphe Al-Hydroxid überführt (z.B. bei einem Molverhältnis Precursor : H2O > 50), so muß die in Wasser befindliche Lösung oder das Sol durch Zugabe von Substanzen wie HNO3 oder NH4NO3 auf pH = 3 - 5 eingestellt und so stabilisiert werden. Erfolgt dagegen (ii) die Hydrolyse in einer Umgebung mit geringerem, im Zuge der Hydrolyse überwiegend gebundenem Wasseranteil (Molverhältnis Wasser : Precursor ≤ 3), so findet sich das Hydrolyseprodukt in einer vom organischen Lösungsmittel dominierten Umgebung und muß in seinem Dispergierungszustand durch geeignete komplexbildende Liganden stabilisiert werden (z.B. Acetylaceton, Ethylacetonacetat). In beiden Varianten (i) wie (ii) wird die Precursor-Lösung oder das Sol zunächst für eine Zeitdauer von weniger als 5 Stunden bei nicht mehr als 50 °C (z.B. bei Raumtemperatur) gealtert, gefolgt von einer 1- bis 24-stündigen Alterungsperiode bei erhöhter Temperatur im Bereich von 80-98 °C.

Im Falle der Herstellung von porösen Membranen werden Lösung oder Sole durch bekannte Maßnahmen auf einem porösen Substrat abgeschieden und getrocknet. Für andere Anwendungen (wie z.B. als Katalysatorträger in Form von Granulaten oder von makroskopischen Körpern definierter Geometrie) sind dagegen andere flüssige oder trockene Formgebungsverfahren wie Gelbildung, Gießen und kaltisostatisches Pressen

oder Verfahren der Fest/Flüssig-Trennung (z.B. Rotationsverdampfung, Sprühtrocknung, Gefriertrocknung) nutzbar.

Das quasi-amorphe Al-Hydroxid-Zwischenprodukt kann schon bei niedrigen Temperaturen in Al₂O₃ überführt werden, wobei die Ausführungsbeispiele zeigen werden, daß je nach Prozeßweg und Kalzinierungstemperatur unterschiedliche Al₂O₃-Modifikationen einstellbar sind (z.B. ist es für die Verwendung als Katalysator oft vorteilhaft, kristalline Phasen [wie α-Al₂O₃] mit inhärenten katalytischen Eigenschaften zu vermeiden und statt dessen ein amorphes Produkt zu erzeugen). Zum Zweck der Überführung in ein Al₂O₃-Produkt erfolgt je nach angestrebtem Sinterzustand eine thermische Behandlung zwischen 350 °C und 750 °C. Diese Temperatur kann durch Zusatz von Al₂O₃-Keimen der gewünschten Phase niedrig gehalten werden, was zu besonders kleinen Partikel- und somit Porengrößen führt.

Falls speziell poröse Korund-Produkte hergestellt werden sollen, ist eine Glühung bei Temperaturen ≤ 950 °C, vorzugsweise bei 650-900 °C, erforderlich.

Die Aufgabe der Herstellung dichter oder poröser Sinterprodukte aus dem erfindungsgemäßen Nanokorund oder seinen speziellen Vorstufen ist dann besonders vorteilhaft lösbar, wenn das Risiko schrumpfungsbedingter Defektentstehung dadurch vermindert wird, daß in Abwandlung des oben beschriebenen Verfahrens, bei dem die Formgebung analog zu bekannten Sol/Gel-Verfahren noch vor der Kalzinierung erfolgt, dieser Schritt bei pulvertechnischen Verfahren erst nach erfolgter Korundbildung vorgenommen wird; zweckmäßigerweise wird das Pulver zwischen der zur Korundbildung erforderlichen Glühung und der Formgebung deagglomeriert, z.B. durch Mahlung. Ein solches Verfahren ist unabhängig von der speziellen Form der erzeugten Produkte anwendbar, es ist für Körper regelmäßiger Geometrie ebenso nutzbar wie für irregulär geformte Produkte (z.B. Schleifmittel-Körner oder Sintergranulate als Katalysatorträger) - entscheidend ist nur die Verbindung einer ausreichend hohen relativen Dichte der "grünen" (d.h. noch ungesinterten) Formkörper von mehr als 55 % mit einer optimal-homogenen Packungsstruktur der deagglomerierten Nano-Partikel. Eine solche Pulvertechnologie unter Verwendung des erfindungsgemäßen Nano-Korundes eliminiert in den geformten Produkten (Membranen, Beschichtungen,

Sintergranulate, Sinterformkörper) den defektbildenden Einfluß von Schwindungen, wie sie mit der Trocknung von Solen oder Gelen, der Umwandlung der Hydroxide in Al₂O₃ oder den Phasenumwandlungen des Al₂O₃ bei wachsender Temperatur bis zur Korundbildung verbunden sind.

Bei Abscheidung speziell von Korund-Schichten können wegen dieser verminderten Gesamt-Schwindung wie auch wegen der dann vielfältigeren Beschichtungsmöglichkeiten dickere Schichten erzeugt werden als im Rahmen der Sol/Gel-Verfahren. Gleichzeitig wird durch die geringe Partikelgröße des Nano-Korundes der von Sol-Gel-Prozessen bekannte Vorteil hoher Sinteraktivität aufrechterhalten. Auf diese Weise werden dichte Sinterkorundschichten mit Submikrometer-Gefügen mittlerer Korngröße ≤ 0,5 μm schon bei Temperaturen ≤ 1250 °C erzeugt.

Eine besonders vorteilhafte Ausschöpfung des hohen Potentials an Sinterfähigkeit, das Nanopartikel auszeichnet, ist dann gegeben, wenn es gelingt, eine möglichst ideale Homogenität der Partikelpackung in der abgeschiedenen, zunächst noch ungesinterten Schicht zu realisieren, z.B. durch Abscheidung der Partikel des hydrolysierten Soles oder aus einer Suspension ideal dispergierten Nano-Korundes per Elektrophorese. Bei entsprechender Homogenität der Partikelpackung, die natürlich auch mit anderen bekannten Verfahren zu erzielen ist, kann die Temperatur zur Herstellung dichter Sintergefüge auf Werte ≤ 1150 °C reduziert und die Korngröße des Sinterproduktes auf Werte ≤ 0,4 μm verringert werden.

Darüber hinaus sind elektrophoretische Prozesse natürlich auch zur Abscheidung von Beschichtungen aus Suspensionen der erfindungsgemäß kalzinierten Übergangsphasen oder des quasi-amorphen Al-Hydroxid-Zwischenproduktes nutzbar und können auch für poröse metallische Substrate angewandt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte weisen folgende hervorragende Merkmale auf, die teilweise an spezielle Herstellungsbedingungen gebunden sind:

- Nanoporöse Al₂O₃-Sinterprodukte erfindungsgemäßer Herstellung können aus beliebigen Phasen des Al₂O₃ bestehen und zeigen einen mittleren Porendurchmesser von 0,5 - 2,5 nm bei mindestens 30 Vol.-% Porosität.
- Redispergierbarer Nano-Korund, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Nutzung von Keimen, die die Korundbildung fördern, ist gekennzeichnet durch einen Medianwert der Partikelgrößenverteilung D₅₀ < 100 nm der volumenmäßigen Verteilung. Besonders vorteilhafte Verfahrensvarianten ermöglichen eine enge Breite der Größenverteilung isometrisch geformter Partikel mit D₈₄ ≤ 150 nm.
- Erfindungsgemäß hergestellte und im Temperaturbereich zwischen 650 und 1250 °C gesintert poröse Al₂O₃-Sinterprodukte (z.B. Filtrationsmembranen, Sintergranulate als Katalysatorträger) zeigen einen Phasenbestand von mehr als 80 % Korund verbinden mittlere Porengrößen von 10-100 nm mit einer offenen Porosität ≥ 30 Vol.-%. Der hohe Korundanteil ermöglicht eine hohe chemische und thermische Stabilität. Besonders vorteilhafte diesbezügliche Eigenschaften werden mit Korundanteilen > 96 % erreicht.
- Dichte, erfindungsgemäß hergestellte und bei Temperaturen ≤ 1250 °C gesinterte Korund-Schichten auf einem stofflich andersartigen Substrat (z.B. Metall), Granulate oder Sinterformkörper zeigen mittlere Korngrößen der Gefüge von nicht mehr als 0,5 μm, im Fall von Dichtsintertemperaturen ≤ 1150 °C werden noch feinere Gefügekorngrößen ≤ 0,4 μm erzielt. Das Al₂O₃ der dichtgesinterten Produkte zeigt einen Korundanteil von 100 %.
- Dichte, erfindungsgemäß hergestellte Granulate oder Sinterformkörper, gesintert bei Temperaturen ≤ 1450 °C, bestehen aus Korund mit einer mittleren Korngröße des Gefüges ≤ 0,6 µm.

Bester Weg zur Ausführung der Erfindung

Im weiteren wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen erläutert.

Beispiel 1

Alle hier beschriebenen Versuche verzichten auf die Verwendung chlorhaltiger Precursor-Ausgangsstoffe.

Beispiel 1 beschreibt die Herstellung von pulverförmigem Nano-Korund aus einem anorganischen Precursor und unter Verwendung von Diaspor-Keimen. In 1000 ml einer einmolaren wäßrigen Aluminiumnitratlösung (pH < 2) wurden 5,1 g Diaspor-Kristalle (< 0,1 μm) dispergiert. Nach Erwärmung auf 75 °C wurde zwecks Hydrolyse der Aluminiumverbindung eine Ammomiaklösung zugesetzt, bis ein Mol-Verhältnis [NH4OH]/Al³+] = 2,5 erreicht war; der pH-Wert stieg dabei auf 4,5. Nach dreitägiger Alterung wurde das keimhaltige Sol gefriergetrocknet und die trockene Substanz in einem Elektro-Ofen an Luft für 1 Stunde bei 850 °C kalziniert. Die Pulverausbeute betrug in diesem Versuch 150 g und unterscheidet das Verfahren deutlich von in der Literatur beschriebenen Synthesen, die nur Kleinstmengen ergeben.

Das so gebildete Nano-Korundpulver weist röntgenographisch einen Korundgehalt zwischen 90 und 100 % auf (genauere Aussagen sind wegen der o.a. Schwierigkeiten der Messung nur unter größerem Aufwand möglich). Im Rasterelektronen-Mikroskop zeigt das Produkt eine typische Größe kugelförmiger Teilchen zwischen 25 und 60 nm. Nach einer 6stündigen Dispergierungsmahlung der wäßrigen Suspension (pH = 4) in einer schnellaufenden Horizontal-Rührwerkskugelmühle mit abriebarmen Mahlkugeln aus teilstabilisiertem ZrO₂(+ 3 mol.-% Y₂O₃) und Abtrennen einer Minderheit von ca. 25 Vol.-% verbliebener Agglomerate mittels Zentrifugierung wird mittels Zeta-Sizer (Fa. Malvern, Meßprinzip: Photonenkorrelationsspektroskopie) eine volumenmäßige Partikelgrößenverteilung bestimmt, die durch folgende Parameter gekennzeichnet ist: D₁₆ = 47 nm, D₅₀ = 59 nm, D₈₄ = 65 nm (D₉₀ = 67 nm).

Zum Vergleich seien die ebenfalls mit dem Zeta-Sizer der Fa. Malvern bestimmten Daten der volumenmäßigen Partikelverteilung einer Fraktion < 0,2 μm, abgetrennt aus einer der feinkörnigsten kommerziellen Tonerden (TM-DAR, Boehringer Chemicals Japan) angegeben; die Angaben in Klammern beziehen sich auf Vergleichsmessungen

derselben Probe mit der Zentrifuge SA-CP3 der Fa. Shimadzu: D_{16} = 218 nm (115 nm), D_{50} = 244 nm (140 nm), D_{90} = 272 nm (190 nm). Unabhängig von der begrenzten Exaktheit der unterschiedlichen Meßverfahren ist offensichtlich, daß das erfindungsgemäße Produkt einen qualitativen Sprung selbst gegenüber dieser Fraktion des kommerziellen Rohstoffes darstellt. Eine mit dem erfindungsgemäßen Produkt vergleichbare feinkörnigere Fraktion < 100 nm ist dagegenzu aus dem fortgeschrittenen kommerziellen Pulver gar nicht zu wirtschaftlich relevanten Anteilen zu gewinnen, da ihr Anteil offenbar weniger als 10 % ausmacht.

In einem zweiten Versuch wurde die Kalzinierungstemperatur auf 785 °C vermindert. Selbst unter dieser Bedingung betrug der Korundgehalt des Produktes noch mehr als 60 %. Die nach der Dispergierungsmahlung bestimmte volumenmäßige Partikelgröß enverteilung war mit D₁₆ = 34 nm, D₅₀ = 48 nm, D₈₄ = 60 nm deutlich feiner als im ersten Versuch.

Ein dritter Versuch entsprach in allen Bedingungen dem ersten, nur daß hier die klassierten Diaspor-Keime < 0,1 μ m durch eine gleiche Menge des (unklassierten) α -Al₂O₃-Mahlproduktes der Dispergierungsmahlung des ersten Versuches ersetzt wurden. Nach Kalzinierung bei 850 °C war der Phasenbestand so, wie für den ersten Versuch beschrieben. Bei unverändert gleichachsigem Charakter war die Partikelform eckiger mit ungleichmäßigen Kanten der Teilchen. Das Pulver wies eine im Vergleich zum ersten Versuch breitere Verteilung mit einem etwas gröberen Medianwert von D₅₀ = 63 nm bei D₈4 = 81 nm (D₉0 = 86 nm) auf.

Beispiel 2

Zur Sol/Gel-Herstellung eines *nano*porösen amorphen Al₂O₃-Sinterproduktes mit mittlerer Porengröße < 2,5 nm wurden 0,1 Mol Aluminium-Sec-Butylat (ASB) zunächst

mit 0,1 Mol Ethylacetoacetat (EtAc) komplexiert und anschließend in 0,5 Mol Isopropanol gelöst. Zwecks Hydrolyse wurde dieser organischen Precursor-Lösung bei Raumtemperatur tropfenweise eine Mischung von 0,3 Mol Wasser und 0,5 Mol Isopropanol zugegeben, so daß das Molverhältnis ASB: H₂O einen Wert von 1:3 erreichte. Die so hergestellte Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend erfolgte eine Alterung von weiteren 2 Stunden bei 95 °C unter fortgesetztem Rühren.

Das gebildete Sol wurde durch Tauchbeschichtung auf einem porösen Substrat aus α -Al₂O₃ abgeschieden. Das Infiltrieren des Sols in die oberen Schichten des Substrates ist mit einer gradierten Änderung des Feststoffgehaltes verbunden und löst den Ü bergang in den Gelzustand aus. Nach Trocknung und Kalzinieren an Luft entstanden Filtrationsmembranen folgender Struktur (die Porositätsmessung erfolgte an ungestützten [substratfreien] Sinterprodukten wie allgemein üblich):

Sintertemperatur	Porositäts-	Phasenbestan	mittlere	Porosität
-	meßverfahren	d	Porengrö	
und Dauer			ße	
400 °C / 2 h	N2-Adsorption/-	Al ₂ O ₃	1,76 nm	45 Vol
	Desorption (ASAP-2000)	(amorph)		%

Eine geringfügige Veränderung des Verfahrens und der Kalzinierungstemperatur führt zu Produkten ähnlicher Porengröße und Porosität, mit jedoch kristalliner Ausprägung des Al₂O₃. Zu diesem Zweck wurden 0,1 Mol Aluminium-Sec-Butylat (ASB) zunächst mit 0,1 Mol Ethylacetoacetat (EtAc) komplexiert und anschließend in 1 Mol Isopropanol gelöst. Zwecks Hydrolyse wurde diese organische Precursor-Lösung bei Raumtemperatur solange tropfenweise zu einer Mischung von HNO₃ und Wasser gegeben (Molverhältnis H₂O : HNO₃ = 100 : 0,5), bis ein Molverhältnis von ASB : H₂O

= 1 : 100 erreicht war. Die so hergestellte Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend erfolgte eine Alterung von weiteren 2 Stunden bei 95 °C unter fortgesetztem Rühren.

Das gebildete Sol zeigte einen pH-Wert von 4 und wurde auf dieselbe Weise auf einem porösen Substrat aus α -Al₂O₃ abgeschieden, getrocknet, kalziniert und charakterisiert wie oben beschrieben. Das Ergebnis ist:

Sintertemperatur-	Porositäts-	Phasenbestand	mittlere	Porosität
und Dauer	meßverfahren		Porengrö	
			ße	
600 °C / 2 h	N2-Adsorption/-	γ-Al ₂ O ₃	2,1 nm	40 Vol
	Desorption (ASAP-			%
	2000)			

Beispiel 3

Zur Sol/Gel-Herstellung poröser Al₂O₃-Sinterprodukte, die bei einem Phasenbestand von mehr als 80 % Korund (α-Al₂O₃) mittlerer Porengrößen zwischen 10 und 100 nm aufweisen, wurden 0,1 Mol Aluminium-Sec-Butylat (ASB) zunächst mit 0,1 Mol Ethylacetoacetat (EtAc) komplexiert und anschließend in 1 Mol Isopropanol gelöst. Zwecks Hydrolyse wurde diese organische Precursor-Lösung bei Raumtemperatur tropfenweise zu einer mit HNO₃ angesäuerten wäßrigen Suspension von Diaspor-Keimen (< 0,1 μm) gegeben; die Menge der Diasporkeime betrug 10 Masse-% bezogen auf das schließlich synthetisierte Al₂O₃-Produkt, das Molverhältnis H₂O : HNO₃ war 100 : 0,1. Die tropfenweise Zugabe der Precursor-Lösung zur wäßrigen Suspension der Diasporkeime erfolgte solange, bis ein Molverhältnis von ASB : H₂O =

1 : 100 erreicht war. Die so hergestellte Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend erfolgte eine Alterung von weiteren 2 Stunden bei 95 °C unter fortgesetztem Rühren.

Das gebildete Sol zeigte einen pH-Wert von 4 und wurde durch Tauchbeschichtung auf einem porösen Substrat aus α -Al₂O₃ abgeschieden. Das Einsaugen des Sols in die oberen Schichten des Substrates ist mit einer gradierten Änderung des Feststoffgehaltes verbunden und löst den Übergang in den Gelzustand aus. Nach Trocknung und Kalzinieren bei unterschiedlichen Temperaturen an Luft entstanden Filtrationsmembranen folgender Struktur (die Porositätsmessung erfolgte an ungestützten [substratfreien] Sinterprodukten wie allgemein üblich):

Sintertemperatur-	Porositäts-	Phasenbestand	mittlere	Porosität
und Dauer	meßverfahren		Porengrö	
			ße	
900 °C / 2 h	N2-Adsorption/- Desorption (ASAP- 2000)	α-Al ₂ O ₃	11 nm	48 Vol %
1000 °C / 2 h	Hg-Porosimeter	α-Al ₂ O ₃	23 nm	39 Vol %

Beispiel 4

Zur pulvertechnischen Herstellung poröser α -Al₂O₃-Sinterprodukte mit Porengrößen zwischen 10 und 100 nm auf anorganischem Weg wurde ein Nano-Korundpulver

hergestellt wie im dritten Versuch des Beispiels 1. Nach der Dispergierungsmahlung wurde die Suspension bei einem Feststoffgehalt von 30 Masse-% durch Tauchbeschichtung auf einem porösen Substrat aus α -Al₂O₃ abgeschieden.

Nach Trocknung und Kalzinieren bei unterschiedlichen Temperaturen an Luft entstanden Filtrationsmembranen folgender Struktur (die Porositätsmessung erfolgte an ungestützten [substratfreien] Sinterprodukten wie allgemein üblich):

Sintertemperatur- und Dauer	Porositäts- meßverfahren	Phasenbestand	mittlere Porengrö ße	Porosität
1000 °C / 2 h	Hg-Porosimeter	α-Al ₂ O ₃	21 nm	48 Vol %
1100 °C / 2 h	Hg-Porosimeter	a-Al ₂ O ₃	26 nm	45 Vol %
1100 °C / 6 h	Hg-Porosimeter	α-Al ₂ O ₃	45 nm	41 Vol %

Beispiel 5

Ein technologisch relevantes Kriterium für die wirkliche Redispergierbarkeit eines durch Glühung erzeugten Nanokorundpulvers ist dessen Verwendbarkeit in einem defektarmen Fotrmgebungsprozeß und eine auf diesem Wege ermöglichte niedrige Dichtsintertemperatur des kompakten Formkörpers. In einem Beispiel zur Herstellung dichter Sinterkorundprodukte aus Nanokorund-Pulver wurde darüber hinaus besonderer Wert auf eine hohe Reinheit der Prozesse und Produkte gelegt, auf jegliche Dotierung zur Förderung des Dichtsinterns oder zur Begrenzung des Kornwachstums wurde verzichtet.

Die Synthese des Nanokorund-Pulvers erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben mit folgenden Abweichungen: (1) als anorganischer Rohstoff wurde hochreines Aluminiumnitrat verwendet (Al(NO₃)₃, Reinheit >99 %), (2) nach dreitägiger Alterung wurde der überwiegende Teil des Wasser durch Zentrifugierung abgetrennt und der verbleibende gelartige Bodensatz gefriergetrocknet, (3) für die auf 3 h verkürzte Dispergierungsmahlung der wäßrigen Suspension kalzinierten Pulvers in einer schnellaufenden Horizontal-Rührwerkskugelmühle wurden handelsübliche hochreine Al₂O₃-Mahlkugeln (Reinheit > 99,9 %) eingesetzt.

Im Vergleich mit der ursprünglichen Mahlsuspension, deren Feststoffgehalt 33 Masse- % betrug, verringert das Abtrennen der gröberen Bestandteile in der Zentrifuge den Feststoffgehalt der verbleibenden agglomeratfreien Suspension. Diese agglomerate- freie Pulver-Suspension wurde unter Nachregulierung des pH-Wertes auf 4,0 im Ultraschallbad 30 min gerührt und anschließend ohne weitere Veränderung ihres Feststoffgehaltes in einer Druckfiltrationsanlage filtriert. Nach einer Trocknung wurden die Proben 2 h an Luft bei 800°C vorgebrannt (Aufheizrate 0,5 K/min). Die Sinterung erfolgte bei 1285 °C für 2 h an Luft und führt zu einer Dichte von 3,95 g/cm³ (Bestimmung per Auftriebsmethode).

Die elektronenmikroskopische Beobachtung zeigte eine mittlere Korngröße von $0,6~\mu m$, ermittelt per Linienschnittanalyse als das 1,56fache der mittleren Sehnenlänge. Die Vicker-Härte wurde auf einer polierten Fläche mit einer Prüflast des Indenters von 10 kg zu HV10 = 2121 \pm 23 bestimmt (Prüfung nach DINV/ENV 843-4). Dieser Wert liegt

WO 00/69790 PCT/DE00/01310

um 50 - 100 Einheiten über den höchsten bisher für polierte Oberflächen von undotiertem Sinterkorund bekanntgewordenen HV10-Härten und unterstreicht die Vorteile der Verwendung des erfindungsgemäßen Nanokorundes zur Herstellung dichter Sinterkorundwerkstoffe hoher Härte bei niedriger Sintertemperatur.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von redispergierbarem Nano-Korund mit einer mittleren Partikelgröße D₅₀ < 100 nm unter Zusatz von Keimen, welche in der abschließenden Glühung die Transformation zu Korund fördern, bei dem
 - als Ausgangsstoffe chlorfreie anorganische Precursoren in einem flüssigem Medium gelöst oder zu einem Sol verarbeitet werden,
 - diese Lösung oder das Sol durch Hinzufügen einer Base im Mol-Verhältnis Base
 : Precursor = 1 bis 3 hydrolysiert wird,
 - eine Alterung bei Temperaturen zwischen 60 und 98 °C für 1 bis 72 h erfolgt,
 - eine anschließende Trocknung gefolgt wird von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 650 °C zur Überführung des hydrolysierten Precursors in eine quasi-amorphe Zwischenphase und schließlich in Übergangstonerden,
 - und eine weitere Glühung zur Überführung in die Korundphase mittels weiterer
 Temperaturerhöhung auf ≤ 950 °C durchgeführt wird.
- 2. Verfahren zur Herstellung von redispergierbarem Nano-Korund mit einer mittleren Partikelgröße D_{50} < 100 nm unter Zusatz von Keimen, welche in der abschließenden Glühung die Transformation zu Korund fördern, bei dem
 - als Ausgangsstoffe organische Precursoren in einem flüssigen Medium zu einer Lösung oder einem Sol verarbeitet werden.
 - wonach die Hydrolyse entweder unter Wasserüberschuß durch Hinzufügen der Precursor-Lösung oder des Precursor-Sols zu Wasser bei einem Molverhältnis Wasser: Precursor > 3 und unter Zusatz einer zu pH = 3-5 führenden Säure erfolgt oder durch Zugabe einer auf ein Molverhältnis Wasser: Precursor ≤ 3 begrenzten Wassermenge zu dem in diesem Fall mit komplexbildenden Liganden zu versetzenden Precursor-Sol oder der Precursor-Lösung,
 - eine Alterung bei Temperaturen von ≤ 50 °C innerhalb von 5 h und anschließend eine Alterung bei Temperaturen von 80 bis 98 °C innerhalb von 1 bis 24 h erfolgt,

- eine anschließende Trocknung gefolgt wird von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 650 °C zur Überführung des hydrolysierten Precursors in eine quasi-amorphe Zwischenphase und schließlich in Übergangstonerden,
- und die weitere Glühung zur Überführung in die Korundphase mittels weiterer
 Temperaturerhöhung auf ≤ 950 °C durchgeführt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Kalzinierung bei Temperaturen von 400 bis 600 °C für 0,5 bis 2 h und die Glühung zur Korundbildung durch Temperaturerhöhung auf 650 900 °C für 0,5 bis 1 h durchgeführt wird.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die gebildeten Übergangstonerden und/oder der Korund gemahlen werden.
- 5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Mahlung der gebildeten Übergangstonerden und/oder des Korund in einer organischen Flüssigkeit durchgeführt wird.
- Nano-Korund-Pulver, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, die einen Medianwert der Partikelgrößenverteilung D₅₀ < 100 nm aufweisen.
- 7. Nano-Korund-Pulver nach Anspruch 6, die eine enge Breite der Größenverteilung isometrisch geformter Partikel $D_{84} \leq 150$ nm, weniger als 0,05 Ma.-% Chlor in der Zusammensetzung aufweisen, zu mindestens 60 % aus α -Aluminiumoxid bestehen und redispergierbar sind.
- 8. Verwendung von Nano-Korund-Pulver nach Anspruch 6 oder 7 zur Herstellung von gesinterten Korund-Produkten in Form von dichten oder porösen kompakten Körpern, Schichten oder Granulaten, wobei Korund-Granulate oder Sinterkorundformkörper mit einer mittleren Korngröße des Gefüges von ≤ 0,6 μm bei Temperaturen ≤ 1450 °C dichtgesintert, verwendet werden.

- 9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem nach der Alterung der Lösung oder des Sols eine Gelbildung oder eine flüssige Formgebung durchgeführt wird, danach die Trocknung, Kalzinierung und Glühung erfolgt und nach der Glühung eine Sinterung bei Temperaturen oberhalb der Korundbildungstemperatur durchgeführt wird.
- 10. Verfahren zur Beschichtung poröser oder dichter metallischer Substrate, bei dem die Partikel des hydrolysierten Sols, hergestellt nach Anspruch 1 oder 2, oder die Partikel einer Suspension von Nano-Korunden, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, elektrophoretisch auf den metallischen Substraten abgeschieden und anschließend der Glühung unterzogen werden.
- 11. Verfahren zur Herstellung von gesinterten porösen oder dichten Korund-Schichten nach Anspruch 1 oder 2, bei dem nach der Alterung die Lösung oder das Sol auf ein Substrat aufgebracht wird und danach die Trocknung, Kalzinierung und Glühung durchgeführt wird.
- 12. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem nach der Alterung der Lösung oder des Sols das Material auf einem Substrat abgeschieden wird, wobei die Abscheidung der Schichten unter Gelbildung erfolgt.
- 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, bei dem nach der Glühung zur Korundsynthese eine Sinterung bei Temperaturen oberhalb der Korundbildungstemperatur durchgeführt wird.
- 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, bei dem nach der Glühung mindestens eine weitere Beschichtung und mindestens eine weitere Glühung durchgeführt wird.
- 15. Al₂O₃-Sinterprodukte, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 11, 13, 14, 15 oder 16, bei denen durch Glühung bei 650 bis 1250 °C ein Phasenbestand von

mehr als 80 % Korund und eine mittlere Porengröße von 10 - 100 nm bei einer Porosität von ≥ 30 Vol.-% vorliegt.

16. Dichte Sinter-Korund-Schichten, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 5 und 11 bis 16, auf einem stofflich andersartigen Substrat, bei denen durch Sintern bei einer Temperatur von ≤ 1250 °C eine mittlere Korngröße des Gefüges von ≤ 0,5 μm vorliegt.

17. Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Al₂O₃-Sinterprodukten, bei dem

- als Ausgangsstoffe chlorfreie anorganische Precursoren in einem flüssigem
 Medium gelöst oder zu einem Sol verarbeitet werden,
- diese Lösung oder das Sol durch Hinzufügen einer Base im Mol-Verhältnis Base
 : Precursor = 1 bis 3 hydrolysiert wird,
- eine Alterung bei Temperaturen zwischen 60 und 98 °C für 1 bis 72 h erfolgt,
- eine anschließende Trocknung gefolgt von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 750 °C zur Überführung des hydrolysierten Precursors in Aluminiumoxid durchgeführt wird.

18. Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Al₂O₃-Sinterprodukten, bei dem

- als Ausgangsstoffe organische Precursoren in einem flüssigen Medium zu einer Lösung oder einem Sol verarbeitet werden,
- wonach die Hydrolyse entweder unter Wasserüberschuß durch Hinzufügen der Precursor-Lösung oder des Precursor-Sols zu Wasser bei einem Molverhältnis Wasser: Precursor > 3 und unter Zusatz einer zu pH = 3-5 führenden Säure erfolgt oder durch Zugabe einer auf ein Molverhältnis Wasser: Precursor ≤ 3 begrenzten Wassermenge zu dem in diesem Fall mit komplexbildenden Liganden zu versetzenden Precursor-Sol oder der Precursor-Lösung,
- eine Alterung bei Temperaturen von ≤ 50 °C innerhalb von 5 h und anschließend eine Alterung bei Temperaturen von 80 bis 98 °C innerhalb von 1 bis 24 h erfolgt,

- eine anschließende Trocknung gefolgt von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 750 °C durch Überführung des hydrolysierten Precursors in Aluminiumoxid durchgeführt wird.
- 19. Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Schichten nach Anspruch 19 oder 20, bei dem nach der Alterung die Lösung oder das Sol auf ein Substrat aufgebracht und danach die Trocknung und Kalzinierung durchgeführt wird.
- 20. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem nach der Alterung der Lösung oder des Sols das Material auf einem Substrat abgeschieden wird, wobei die Abscheidung der Schichten unter Gelbildung erfolgt.
- 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22, bei dem der Lösung oder dem Sol Keime einer Übergangstonerde zugesetzt werden.
- 22. Verfahren zur Beschichtung poröser oder dichter metallischer Substrate, bei dem die Partikel des hydrolysierten Sols, hergestellt nach Anspruch 19 oder 20, oder die Partikel einer Suspension der nach Anspruch 19 oder 20 hergestellten nanoporösen Aluminiumoxide elektrophoretisch auf den metallischen Substraten abgeschieden werden.
- 23. Verfahren zur Beschichtung poröser oder dichter metallischer Substrate nach Anspruch 24, bei dem nach der elektrophoretischen Abscheidung der Partikel eine Wärmebehandlung bei Temperaturen von 350 750 °C durchgeführt wird.
- 24. Nanoporöse Al₂O₃-Sinterprodukte, hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 25, bei denen ein mittlerer Porendurchmesser im Bereich zwischen 0,5 und 2,5 nm bei einer Porosität von ≥ 30 Vol.-% vorliegt.

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 23. November 2000 (23.11.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 00/69790 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation?: C01F 7/02, 7/34, C04B 35/10, C25D 13/02
- (21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE00/01310

(22) Internationales Anmeldedatum:

21. April 2000 (21.04.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 199 22 492.7 14. Mai 1999 (14.05.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Fraunhofer-Patentstelle, Herrn Lauermann, Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRELL, Andreas [DE/DE]; Altkaitz 7, D-01217 Dresden (DE). MA, Hongwei [CN/DE]; Birkwitzer Weg 11, D-01257 Dresden (DE).
- (74) Anwalt: RAUSCHENBACH, Marion; PF 27 01 75, D-01172 Dresden (DE).
- (81) Bestimmungsstaat (national): US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, DE, FR, GB, IT, NL).

Veröffentlicht:

Mit internationalem Recherchenbericht.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 26. April 2001

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: METHOD OF PRODUCING ALUMINUM OXIDES AND PRODUCTS OBTAINED ON THE BASIS THEREOF
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALUMINIUMOXIDEN UND DARAUS HERGESTELLTE PRODUKTE
- (57) Abstract: The invention relates to the field of technical ceramics and specifically relates to a method of synthesis for aluminum oxides of different crystalline structure and to the products obtained by said method. The aim of the invention is to provide a method of producing redispersible nanoparticulate corundum and nanoporous Al_2O_3 sintered products, said method using precursors and being viable on a commercial scale. To this aim, inter alia, a method of producing redispersible nanoparticulate corundum of an average particle size of $D_{50} < 100$ nm is used which method include s the addition of crystal nuclei. According to said method, organic or chlorine-free inorganic precursors are dissolved or processed to a sol and hydrolyzed. The substance is then dried and calcinated at temperatures of between 350 and 650 °C and is then further heated by increasing the temperature to ≤ 950 °C. The aim of the invention is also attained by using a method of producing nanoporous Al_2O_3 sintered products according to which organic or chlorine-free inorganic precursors are dissolved or processed to a sol and hydrolyzed. The substance is then dried and calcinated at temperatures of between 350 and 750 °C.
- (57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der technischen Keramik und betrifft ein Syntheseverfahren für Aluminiumoxide unterschiedlicher Kristallstruktur und daraus hergestellte Produkte. Aufgabe der Erfindung ist die Beschreibung eines auf Precursoren aufbauenden und für technische Maßstäbe handhabbaren Verfahrens zur Herstellung von redispergierbarem Nano-Korund und von nanoporösen Al₂O₃-Sinterprodukten. Die Aufgabe wird unter anderem gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von redispergierbarem Nano-Korund mit einer mittleren Partikelgröße D₅o < 100 nm unter Zusatz von Keimen, bei dem organische oder chlorfreie anorganische Precursoren gelöst oder zu einem Sol verarbeitet und hydrolysiert werden, eine anschließende Trocknung gefolgt wird von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 650 °C, und eine weitere Glühung mittels weiterer Temperaturerhöhung auf ≤ 950 °C durchgeführt wird. Die Aufgabe wird weiterhin unter anderem gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Al₂O₃-Sinterprodukten, bei dem organische oder chlorfreie anorganische Precursoren gelöst oder zu einem Sol verarbeitet und hydrolysiert werden und eine anschließende Trocknung gefolgt von einer Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 350 und 750 °C durchgeführt wird.



£ 7 00209/00

Intr tional Application No PC (/DE 00/01310

PC:/DE 00/01310 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 CO1F7/02 CO1F CO1F7/34 C04B35/10 C25D13/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) CO1F CO4B C25D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, INSPEC, EPO-Internal C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category * DE 41 16 523 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 6-8 X 28 November 1991 (1991-11-28) column 2, line 47 - line 53; claims 2-5 Α WO 95 12547 A (MEYER ARNOLD ; NOWECK KLAUS 6-8 (DE); RWE DEA AG (DE); SCHIMANSKI JUERG) 11 May 1995 (1995-05-11) claims; example 20 EP 0 554 908 A (NORTON CO) 11 August 1993 (1993-08-11) 6,7 X claim 1 1-8 DE 44 07 296 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) A 7 September 1995 (1995-09-07) column 4, line 40 -column 5, line 10; claims Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents : "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance cited to understand the principle or theory underlying the "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 28 11 00 9 November 2000 Name and mailing address of the ISA Authorized officer

2

European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Zalm, W

Intr tional Application No PCI/DE 00/01310

Category °	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
rateRoih .	Challon of coolingin, with indicator, where appropriate, of the reference processes	
A	EP 0 294 208 A (MINNESOTA MINING & MFG) 7 December 1988 (1988-12-07) the whole document	1-5
1	US 4 259 311 A (SHAH ISHWARLAL D) 31 March 1981 (1981-03-31) the whole document	7
ı	US 4 562 059 A (ASAOKA SACHIO ET AL) 31 December 1985 (1985-12-31) the whole document	1-5
	,	

2

International application No. PCT/DE00/01310

Box I	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)	
This inte	ernational search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons	s:
1.	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:	
2. 🗶	Claims Nos.: 9-24 because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically: See supplemental sheet ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210	h
3.	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).	
Box II	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)	
This Inter	mational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:	
	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.	
	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.	
3.	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:	
i. N	lo required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is estricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:	
lemark on	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. No protest accompanied the payment of additional search fees.	

International application No.

PCT/DE00/01310

Continuation of box I.2

Claims Nos.: 9-24

The wording of claims 9-24 leads to a lack of clarity objection under Article 6 PCT and makes it is impossible to carry out a meaningful search of said claims.

Claim No. 9: Sintering is no preferred embodiment of the methods of claims 1 or 2,

Claim No. 10: According to claims 1-4 no suspension of particles is prepared,

Claim No. 11: no corundum layers are obtained by way of the methods of claims 1 or 2; the steps mentioned in claim 11 do not lead to sintered layers,

Claims 12-16 and 19-24: incorrect back-references lead to an unclear indication of the subject matter,

Claims 17 and 18: the precursors mentioned do not lead to the production of sintered products.

As a result, the search has been directed to claims 1-8 which meet the requirement of clarity under Article 6 PCT.

nformation on patent family members

Inter ional Application No
PC I / DE 00/01310

Patent docu cited in search		Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 41165	23 A	28-11-1991	DE 4116522 A	28-11-1991	
WO 951254	17 A	11-05-1995	DE 4337643 C	03-08-1995	
			AU 7690394 A	23-05-1995	
			DE 59409056 D	10-02-2000	
			EP 0726877 A	21-08-1996	
			US 6030599 A	29-02-2000	
EP 055490)8 A	11-08-1993	AT 139982 T	15-07-1996	
			AU 650382 B	16-06-1994	
•			AU 3201293 A	12-08-1993	
			BR 9300492 A	10-08-1993	
			CA 2088282 A	06-08-1993	
			DE 69303383 <u>D</u>	08-08-1996	
			DE 69303383 T	06-02-1997	
			JP 2944839 B	06-09-1999	
			JP 5345611 A	27-12-1993	
			MX 9300682 A	29-07-1994	
			US 6048577 A	11-04-2000	
DE 44072	96 A	07-09-1995	NONE		
EP 02942	08 A	07-12-1988	CA 1317978 A	18-05-1993	
			DE 3883083 A	16-09-1993	
			DE 3883083 T	10-03-1994	
			ES 2058281 T	01-11-1994	
			JP 2756258 B	25-05-1998	
			JP 63319249 A	27-12-1988	
			KR 9508593 B	03-08-1995	
			US 4954462 A	04-09-1990	
			US 5185299 A	09-02-1993	
US 42593	l1 A	31-03-1981	NONE		
US 45620	59 A	31-12-1985	NONE .		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intr tionales Aktenzeichen PCT/DE 00/01310

A. KLASSI IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C01F7/02 C01F7/34 C04B35/	'10 C25D13/02		
Nach der In	temationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kl	assifikation und der IPK		
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE			
IPK 7	rter Mindestprüfstoff (Klassiflikationssystem und Klassiflikationssyml C01F C04B C25D			
	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, s			
	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (ta, PAJ, INSPEC, EPO-Internal	Name der Datenbank und evil. verwendete	Sucribegriffe)	
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angal	be der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
х	DE 41 16 523 A (FRAUNHOFER GES F 28. November 1991 (1991-11-28)		6-8	
A	Spalte 2, Zeile 47 - Zeile 53; A	nspruche	2–5	
х	WO 95 12547 A (MEYER ARNOLD ;NOW (DE); RWE DEA AG (DE); SCHIMANSK 11. Mai 1995 (1995-05-11) Ansprüche; Beispiel 20		6-8	
х	EP 0 554 908 A (NORTON CO) 11. August 1993 (1993-08-11) Anspruch 1		6,7	
Α	DE 44 07 296 A (INST NEUE MAT GEI 7. September 1995 (1995-09-07) Spalte 4, Zeile 40 -Spalte 5, Ze Ansprüche		1-8	
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie		
"A" Veröffer aber n "E" ätteres Anmel "L" Veröffer schein anders soil od ausgel	A Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist ritichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden ier die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt)	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen		
eine B "P" Veröffer	ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ntlichung, die vor dem internationalen Anmededatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann *&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben	Verbindung gebracht wird und naheliegend ist	
	Abschlusses der internationalen Recherche November 2000	Absendedatum des internationalen Rec 2.8, 11, 00	herchenberichts	
Name und P	Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter		
	NL 2230 NY Hijswijk Tel. (-31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Zalm, W		

2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intr tionales Aktenzeichen
PC1/DE 00/01310

.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
ategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teil	e Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 294 208 A (MINNESOTA MINING & MFG) 7. Dezember 1988 (1988-12-07) das ganze Dokument	1-5
A	US 4 259 311 A (SHAH ISHWARLAL D) 31. März 1981 (1981-03-31) das ganze Dokument	7
١	US 4 562 059 A (ASAOKA SACHIO ET AL) 31. Dezember 1985 (1985-12-31) das ganze Dokument	1-5
	,	
		·
	·	

2

rnationales Aktenzeichen PCT/DE 00/01310

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt
Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:
Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. X Ansprüche Nr. 9-24 weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
3. Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.
Feld II Bernerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)
Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:
Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt. Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 9-24

Der Wortlaut der Ansprüche 9-24 ist derartig, dass es zu einem Klarheitseinwand gemäss Artikel 6 des PCT führt und damit keine sinnvolle Recherche für diesen Ansprüche durchführbar ist:

Anspruch 9: die Sinterung ist keine bevorzugte Ausführungsform der Verfahren der Ansprüche 1 oder 2,

Anspruch 10: gemäss den Ansprüchen 1-4 wird keine Suspension von Teilchen hergestellt,

Anspruch 11: mittels des Verfahren der Ansprüche 1 oder 2 werden keine Korund-Schichten erhalten; mit den in Anspruch 11 erwähnten Stufen werden keine gesinterten Schichten hergestellt,

Ansprüche 12-16 und 19-24: falsche Rückbeziehung führt zu einer unklaren Angabe des Gegenstandes,

Ansprüche 17 und 18: die erwähnten Verfahrenstufen führen nicht zur Herstellung von Sinterprodukten.

Folglich wurde die Recherche gerichtet auf die Ansprüche 1-8, welche das in Artikel 6 PCT genannte Klarheitserfordernis erfüllen.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich. "en, die zur selben Patentfamilie gehören

Intr 'ionales Aktenzeichen
PCT/DE 00/01310

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Daturn der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
DE 4	4116523	Α	28-11-1991	DE	4116522 A	28-11-1991
WO !	9512547	Α	11-05-1995	DE	4337643 C	03-08-1995
				AU	7690394 A	23-05-1995
				DE	59409056 D	10-02-2000
				EP	0726877 A	21-08-1996
				US	6030599 A	29-02-2000
EP	 0554908	Α	11-08-1993	AT	139982 T	15-07-1996
				AU	650382 B	16-06-1994
		·		AU	3201293 A	12-08-1993
				BR	9300492 A	10-08-1993
				CA	2088282 A	06-08-1993
				DE	69303383 D	08-08-1996
				DE	69303383 T	06-02-1997
				JP	2944839 B	06-09-1999
				JP	5345611 A	27-12-1993
				MX	9300682 A	29-07-1994
				US	6048577 A	11-04-2000
DE	4407296	A	07-09-1995	KEINE		
EP	0294208	Α	07-12-1988	CA	1317978 A	18-05-1993
				DE	3883083 A	16-09-1993
		•		DE	3883083 T	10-03-1994
			•	ES	2058281 T	01-11-1994
				JP	2756258 B	25-05-1998
			•	JP	63319249 A	27-12-1988
				KR	9508593 B	03-08-1995
				US	4954462 A	04-09-1990
				US	5185299 A	09-02-1993
US	4259311	A	31-03-1981	KEIN	IE	
115	4562059	Α	31 - 12-1985	KEIN	IE	